

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60186550
PUBLICATION DATE : 24-09-85

APPLICATION DATE : 06-03-84
APPLICATION NUMBER : 59041347

APPLICANT : UBE IND LTD;

INVENTOR : OKAHARA ETSUO;

INT.CL. : C08L 21/00 C08L 77/00

TITLE : REINFORCED RUBBER COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To provided a reinforced rubber composition capable of giving a vulcanized product having excellent tensile modulus, tensile strength and elongation, and high moldability, and composed of a continuous rubber phase and a dispersed phase of thermoplastic resin fine particles wherein both phases are bonded together through a chemical bond via a novolac-type phenolic resin.

CONSTITUTION: The objective composition is composed of a vulcanizable non-crosslinked rubber as the continuous phase and fine particles of thermoplastic polymer having -CONH- group in the polymer molecule as the dispersed phase, wherein said continuous phase and said dispersed phase are bonded together through a chemical bond via a novolac phenolic resin. The rubber is preferably NR of SMR-L wherein the plasticity retaining index of the natural rubber is ≥ 80 . The fine particle of the thermoplastic polymer is preferably nylon, etc. having a melting point of 200–220°C and particle diameter of 0.1–0.5 μ , and ≥ 50 wt% of the particle has essentially spherical form. The phenolic resin is a precondensate of a novolak-type phenol formaldehyde resin.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-186550

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月24日

C 08 L 21/00
77/00

6681-4J
8416-4J

審査請求 未請求 発明の教 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 強化ゴム組成物

⑯ 特 願 昭59-41347

⑰ 出 願 昭59(1984)3月6日

⑱ 発 明 者 山 本 新 治 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究
所内

⑲ 発 明 者 尾 田 伝 一 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究
所内

⑳ 発 明 者 岡 原 悦 雄 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究
所内

㉑ 出 願 人 宇部興産株式会社 宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

強化ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

加硫可能な非熱架橋型ゴムを連続相とし、ポリマー分子中に-CONH-基を有する熱可塑性ポリマーの微細粒子を分散相とし、連続相と分散相とがノボラック型フェノール樹脂を介して化学結合している強化ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、ゴムを連続相とし熱可塑性ポリマーの微細粒子を分散相とする強化ゴム組成物に関するものである。

ゴムを連続相とし熱可塑性ポリマーの微細粒子を分散相とする強化ゴム組成物としては、米国特許第4197379号明細書に記載されている熱可塑性ポリアミド樹脂とニトリルラバーとをレゾール型フェノール樹脂で化学結合させニトリルラバー中にポリアミド樹脂の粒子を分散せしめたものが公知である。

しかし、前記米国特許明細書に記載されている

強化ゴム組成物は、ゴムとポリアミド樹脂との化学結合剤としてレゾール型フェノール樹脂を使用するためニトリルラバー中に分散されるポリアミド樹脂の粒子径が大きく加硫物の引張弾性率、引張強度等が小さく、ゴムもポリアミド樹脂と相溶性の良いニトリルラバーに限定されるという欠点を有している。

この発明者らは、前述の欠点を有さない強化ゴム組成物を得ることを目的として鋭意研究した結果、ノボラック型フェノール樹脂を化学結合剤として用いることにより、元来相溶性のない天然ゴム、イソブレンゴム (IR)、ブチルゴム (IIR)、エチレンプロピレンゴム (EPDM) などの加硫可能な非熱架橋型ゴム中にポリアミド樹脂のようなポリマー分子中に-CONH-基を有する熱可塑性ポリマーが均一に分散することを見出し、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、加硫可能な非熱架橋型ゴムを連続相とし、ポリマー分子中に-CONH-

端を有する熱可塑性ポリマーの微細粒子を分散相とし、連続相と分散相とがノボラック型フェノール樹脂を介して化学結合している強化ゴム組成物に関するものである。

この発明の強化ゴム組成物は、ゴム中に分散している-CONH-基を有する熱可塑性ポリマーの粒子が通常 $0.1 \sim 1 \mu$ 、特に $0.1 \sim 0.5 \mu$ と微細であり、加硫物の引張弾性率、引張強度、伸びが大きく、純ゴム配合の場合には複素弾性率も大きいという特長を有している。

この発明において使用される非熱架橋型ゴムとは、加硫することによってゴム弾性体を与えるゴムであってブタジエンゴム(BR)およびスチレンブタジエンゴム(SBR)などの熱架橋型ゴムであるブタジエン系ゴムを除くすべてのゴムをいう。例えばこのようなゴムとして、天然ゴム、イソプレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、エチレンプロピレンゴム(EPDM)、これらの混合物を挙げることができる。天然ゴムとしては、PRI(可塑性保持指数: Plasticity Retention

Index)が80以上であるSMR-LのNRを好適に使用することができる。このPRIとは、ウォーレスの迅速可塑性計を使用し、生ゴム(NR)を 140°C で30分間加熱した後の可塑性を測定し(F)、さらに加熱前の生ゴム(NR)の可塑性を測定し(P_0)、 $F/P_0 \times 100$ で表示したものである。

前記の熱可塑性ポリマーの微細粒子は、融点が $190 \sim 235^\circ\text{C}$ 、好ましくは $190 \sim 225^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $200 \sim 220^\circ\text{C}$ の、ナイロン6、ナイロン610、ナイロン12、ナイロン611、ナイロン612などのナイロン、ポリヘプタメチレン尿素、ポリウンデカメチレン尿素などのポリ尿素やポリウレタンなどのポリマー分子中に-CONH-基を有する熱可塑性ポリマー、好ましくはナイロンから形成されており、径が $0.1 \sim 1 \mu$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.8 \mu$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu$ であり、その50重量%以上が実質的に球状の形態で加硫可能なゴム中に分散している。

しかも、前記の微細粒子からなる分散相とゴムからなる連続相とがノボラック型フェノール樹脂(以下単にノボラックと略記することもある)を介して化学結合している。

前記のノボラックとは、それ自体公知の樹脂、例えば酢酸、塩酸、リン酸、シュウ酸などの酸を触媒として、フェノール、ビスフェノール類などのフェノール類とホルムアルデヒド(パラホルムアルデヒドでもよい)とを縮合反応させることによって得られる可溶可融の樹脂およびその変形物(変性物)である。ノボラックとして、例えば、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド初期縮合物、ノボラック型ラクタム-ビスフェノールホルムアルデヒド初期縮合物、ノボラック型ステレン化フェノール-フェノールホルムアルデヒド初期縮合物などを好適に使用できる。

この発明においては、加硫可能なゴムに分散されているポリマー分子中に-CONH-基を有する熱可塑性ポリマーの粒子が微細であり、しかも粒子の外面において前記熱可塑性ポリマーと加硫可

能なゴムとがノボラックを介して化学結合しているため、組成物自体およびその加硫物が等方性であり、成型性に優れ、加硫物物性の優れるゴム組成物を得ることができる。

この発明の強化ゴム組成物は、例えば、加硫可能なゴム好ましくは天然ゴム100重量部と、好ましくは前記熱可塑性ポリマー1～500重量部と、これらゴムと熱可塑性ポリマーとの合計量100重量部当たり0.2～10重量部のノボラックと、ノボラック100重量部当たり1～50重量部のホルムアルデヒド供与体とを熱可塑性ポリマーの融点以上の温度、特に熱可塑性ポリマーの融点より 5°C 以上高く 260°C 以下の温度で、ブラベンダープラストグラフ、バンバリーミキサー、ロール、押出機などを用いて5～30分間混練し、混練物をダンブし、ダンブした混練物を 100°C 以下の温度に冷却した冷却ロールで冷却し、シート出しすることによって製造することができる。

特に、この発明において、加硫可能なゴムに分散されている熱可塑性ポリマーの微細粒子の重量

に対する熱可塑性ポリマーに化学結合している加硫可能なゴムの重量の割合（可硫可能なゴム／熱可塑性ポリマーの微細粒子）で示されるグラフト率が重量%以上となるように粒子を形成する熱可塑性ポリマーと加硫可能なゴムとがノボラックを介して化学結合していることが好ましい。

前記のホルムアルデヒド供与体としては、加熱によりホルムアルデヒドを発生する化合物が使用される。例えば、ホルムアルデヒド供与体として、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニウム： $[\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{NH}_2]_3$ 、パラホルムアルデヒド、α-ポリオキシメチレン、多価メチロールメラミン誘導体、オキサゾリジン誘導体、多価メチロール化アセチレン尿素などが挙げられる。

前記の方法においては上記のノボラックおよびホルムアルデヒド供与体を使用し、加硫可能なゴムとポリマー分子中に-CGNH-基を有する熱可塑性ポリマーとノボラックとホルムアルデヒド供与体とを前述のように混練することによって、加硫可能なゴムと前記熱可塑性ポリマーとをノボラ

ックを介してグラフト結合させるとともに、加硫可能なゴム中に前記熱可塑性ポリマーを微細に均一に分散させることができる。

この発明の強化ゴム組成物には、加硫剤を加えて加硫物を得ることができる。

加硫剤としては公知の加硫剤、たとえばイオウ、有機過酸化剤、含イオウ化合物などを使用することができる。加硫剤をゴム組成物に配合する方法については特に制限はなく、それ自体公知の配合方法を採用することができる。加硫剤と共に、ホワイトカーボン、活性炭炭酸カルシウム、超微粉けい酸マグネシウム、ハイスチレン樹脂、クマロニンデン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変性メラミン樹脂、石油樹脂など補強剤、各種グレードの炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、亜鉛華、けいそう土、再生ゴム、粉末ゴム、エボナイト粉末などの充填剤、アルデヒド、アンモニウム類、アルデヒド・アミン類、グアエジン類、チオウレア類、チアゾール類、チウラム類、ジチオカーバメート類、キサンテート類などの加

硫促進剤、金属酸化物、脂肪酸などの加硫促進剤、アミン・アルデヒド類、アミン・ケトン類、アミン類、フェノール類、イミダゾール類、含イオウ系あるいは含リン系老化防止剤、ナフテン系やアロマティック系のプロセス油などをこの発明の効果を損わない範囲で配合して組成物を調製することができる。耐チップカット性の改善のためにホワイトカーボンとシランカップリング剤を適量カーボンブラックと併用してもよい。

この発明の強化ゴム組成物は、防振ゴム、パッキンなどの用途に使用することができる。

以下に実施例および比較例を示す。以下の記載で部は重量部を示す。

以下の各例において、加硫物の物性は、JIS K 6301に従って測定した。

実施例 1

150℃のパンバリーミキサーにFR180以上の天然ゴム（SMR-L, NR）90部、老化防止剤（大内新興製ノクラック0-1）0.9部および6-ナイロン10部を投入し、4分間混練し

た。この間にミキサー内の温度は230℃まで上昇し、6-ナイロンは溶解した。次にノボラック型フェノールホルムアルデヒド初期縮合物（SSOPL）5部を添加して7分間混練後、ヘキサメチレンテトラミン0.5部を投入し、2.5分間混練してグラフト反応させた後ダンプした。

得られた混練物を60℃の冷却ロールで冷却しシート出しして強化ゴム組成物を得た。

この強化ゴム組成物のn-ヘキサン不溶分をソックスレー抽出器で8時間抽出して求め、組成物中のナイロンの量（強化ゴム組成物中のナイロン粒子が均一に分散しているので計算により求めた）に対する重量増加分から化学結合天然ゴム量を求め、グラフト率を求めた。また、抽出残分を走査型顕微鏡を用いて測定した。粒子は径が0.2～0.5μmの微細球状であった。

また、80℃のブラベンダーブラストグラフ中に強化ゴム組成物100部、ステアリン酸3部および亜鉛華5部を投入し、5分間混練後、混練物をロール間隙1mm、温度80℃の一対のロール上

に移し、さらにテトラメチルチウラムジサルファイド3部を加えてシート状の組成物を調製した。この組成物を金型(2mm厚)に供給し、150℃で40分間加硫し、物性を測定した。

なお、加硫物の複素弾性率 $|E^*|$ は、東洋ゴム工業のバイブロンDDV-2型を用い30℃でヤング率(初期弾性率)を求めた。

結果をまとめて第1表に示す。

実施例2~6

各成分の割合を第1表に示すように変えた(但し、ヘキサメチレンテトラミンの量は550PLに対して10重量多である、以下同じ)他は実施例1と同様にして強化ゴム組成物を得た。

結果をまとめて第1表に示す。

実施例7

天然ゴムにかえてイソブレンゴム(クラブレインIR10, IR)を用いた他は実施例8と同様にして強化ゴム組成物を得た。

結果をまとめて第1表に示す。

比較例1

ノボラックおよびヘキサメチレンテトラミンを加えなかった他は実施例3と同様にして強化ゴム組成物を得た。

結果をまとめて第1表に示す。

第1表

組成物の組成	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
6-サイロン(部)	10	20	40	50	60	70	40	40
シリカ(部)	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
550PL(部)	90	80	60	50	40	30	40	60
6-1(部)	5	5	5	5	5	5	5	5
複素弾性率 $ E^* $ (dyn/cm ²)	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
分散粒子径 μ	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
ヤング率 E (kg/cm ²)	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
伸び ϵ (%)	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
加硫物特性	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
配合割合	○	○	○	○	○	○	○	×

注: ほとんどが径が0.2~0.5 μ の微細球状粒子である。

○: 良好 (以下、同じ)
×: 不良

第2表

組成物の組成	実施例8	実施例9	実施例10
6-サイロン(部)	40	40	40
シリカ(部)	NR	NR	NR
550PL(部)	60	60	60
6-1(部)	1	2	10
複素弾性率 $ E^* $ (dyn/cm ²)	NR	NR	NR
分散粒子径 μ	NR	NR	NR
ヤング率 E (kg/cm ²)	NR	NR	NR
伸び ϵ (%)	NR	NR	NR
加硫物特性	NR	NR	NR
配合割合	○	○	○

注: ほとんどが径が0.2~0.5 μ の微細球状粒子である。

実施例2で得られた強化ゴム組成物を下記に示した配合により、145℃で30分間加硫し、物

性を測定したところ、 M_{100} が 6.0 Kg/cm^2 、 M_{300} が 1.62 Kg/cm^2 、 T_D が 3.16 Kg/cm^2 、 E_D が 4.70 %であった。

強化ゴム組成物	100部
カーボンブラック(HAF)	40部
プロセスオイル(HA-110)	10部
亜鉛華	5部
ステアリン酸	2部
N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェエレンジアミン(BIONA)	1部
N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾール	
スルフェンアミド(Nobex)	0.5部
イオウ	2.5部

特許出願人 宇部興産株式会社

